

High tenacity, high modulus polyethylene fibre prodn. by gel spinning - by dissolving ultra-high mol. wt. polyethylene in cycloalkane, cycloalkene or deriv., spinning, extn. with solvent not changing structure and drawing

Patent Assignee: IND TECHNOLOGY RES INST; ZH KOGYO GIJUTSU KENKYUHN; CHAI DDUANPAYEN KUNGYEAGGISHUYEN GGUWEWO

Inventors: CHEN L; CHEN W; LEE D; YEH M

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
US 5342567	A	19940830	US 9389177	A	19930708	199434	B
NL 9301978	A	19950201	NL 931978	A	19931116	199510	
JP 7003524	A	19950106	JP 93134680	A	19930604	199511	N
JP 2612667	B2	19970521	JP 93134680	A	19930604	199725	N
KR 266997	B1	20000915	KR 9316747	A	19930827	200134	N

Priority Applications (Number Kind Date): US 9389177 A (19930708); JP 93134680 A (19930604); KR 9316747 A (19930827)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
US 5342567	A		9	D01F-006/04	
NL 9301978	A		19	D01F-006/04	
JP 7003524	A		6	D01F-006/04	
JP 2612667	B2		6	D01F-006/04	Previous Publ. patent JP 7003524
KR 266997	B1			D01F-006/46	

Abstract:

US 5342567 A

Prodn. of polyethylene fibres (I) of high tenacity and high modulus comprises: 1) preparing. a 2-20 (wt.%) soln. (II) of polyethylene (III) of Mol. Wt. = 2×10^5 to 4×10^6 in a solvent (IV) with b.pt. over 100 deg.C, which comprises a cycloalkane, cycloalkene or deriv. or mixt. of these; 2) extruding (II) through a spinneret above 120 deg.C to form a gel fibre (V); 3) extracting (IV) from (V) with a solvent (VI), which readily replaces (IV) without causing significant changes in the (V) structure and comprises MeOH, EtOH, ether, acetone, cyclohexanone, 2-methylentanone, CH_2CL_2 , n-hexane, heptane, trichlorotrifluoroethane and/or dioxane; and 4) drawing (V) at a drawing ratio of at least 10 immediately after extn., without an intermediate winding step.

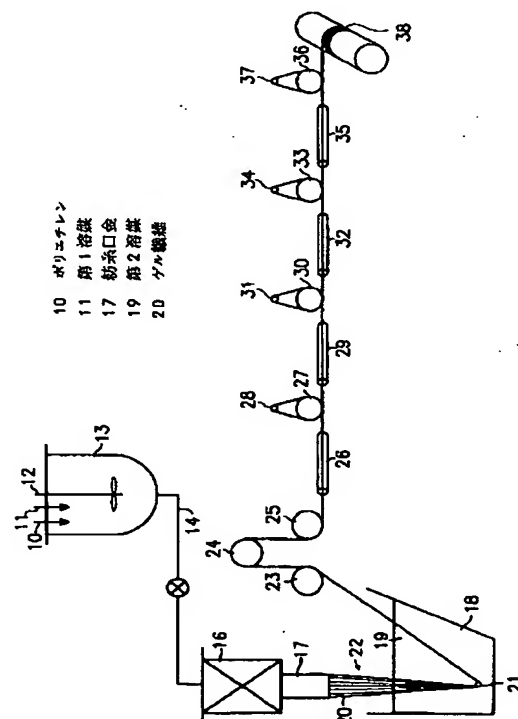
USE - (i) have a wide variety of uses, e.g. making high strength ropes, cables, fishing nets, fishing strings, canvas, composites, pressure vessels, hoses, sporting and automotive equipment and building materials.

ADVANTAGE - The combination of (IV) and (VI) improves solubility and reduces the time taken for extraction, making the process more efficient and hence more economical.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10011160



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 沸点が100℃以上のシクロアルカン、シクロアルケンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれた第1溶媒に、重量平均分子量が $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ のポリエチレンを溶解させ、(B) えられたポリエチレン溶液を120℃以上の温度で紡糸口金に通して押出してゲル繊維を形成させ、(C) 形成されたゲル繊維から第1溶媒をメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、シクロヘキサノン、2-メチルペンタノン、n-ヘキサン、ジクロロメタン、ヘプタン、トリクロロトリフルオロエタンおよびジオキサンよりなる群から選ばれた第2溶媒で抽出してポリエチレン繊維を形成させ、(D) 形成されたポリエチレン繊維を延伸倍率が10倍以上となるように延伸することを特徴とする高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維の製造法。

【請求項2】 ポリエチレンの分子量分布が10未満である請求項1記載のポリエチレン繊維の製造法。

【請求項3】 ポリエチレンが重量平均分子量 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ および分子量分布2~15を有するものである請求項1または2記載のポリエチレン繊維の製造法。

【請求項4】 第1溶媒がカレン、フルオレン、カンフェン、メンテン、ジペンテン、ナフタレン、アセナフテン、メチルシクロペンタジエン、トリシクロデカン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 4-シクロヘキサジエン、フルオレノン、ナフトインダン、テトラメチル-p-ベンゾジキノン、エチルフルオレン、フルオランテンまたはナフテンである請求項1、2または3記載のポリエチレン繊維の製造法。

【請求項5】 ノズル径が0.2~5mmの紡糸口金を用い、ポリエチレン溶液の温度を120~200℃とする請求項1記載のポリエチレン繊維の製造法。

【請求項6】 延伸を2段階以上で行なう請求項1記載のポリエチレン繊維の製造法。

【請求項7】 温度80~120℃で延伸倍率が3倍以上となるように延伸する第1段階、温度100~130℃で延伸倍率が2倍以上となるように延伸する第2段階および温度120~150℃で延伸倍率が2倍以上となるように延伸する第3段階からなる請求項6記載のポリエチレン繊維の製造法。

【請求項8】 (A) 沸点が100℃以上のシクロアルカン、シクロアルケンおよびその誘導体よりなる群から選ばれた第1溶媒に、重量平均分子量が $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ のポリエチレンを溶解させ、(B) えられたポリエチレン溶液を120℃以上の温度で紡糸口金に通して押出してゲル繊維を形成させ、(C) 形成されたゲル繊維から第1溶媒をメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、シクロヘキサノン、2-メチルペンタノン、n-ヘキサン、ジクロロメタン、ヘプタン、トリクロロトリフルオロエタンおよびジ

オキサンよりなる群から選ばれた第2溶媒で抽出してポリエチレン繊維を形成させ、(D) 形成されたポリエチレン繊維を延伸倍率が10倍以上となるように延伸してえられた繊維強度が15g/デニール以上、モジュラスが350g/デニール以上、破断時の伸びが60%以下、結晶化度が60%以上であるポリエチレン繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維は、低密度、耐薬品性、耐紫外線性、耐摩耗性、耐衝撃性などにすぐれているため、種々の物品を製造する際に広く用いられている。

【0003】 従来、高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維の製造法としては、超高延伸法、固体状態での押出し法、ゾン延伸法、単結晶の超延伸法、表面成長法、ゲル紡糸法などの種々の方法が提案されている。しかしながら、実際に使用可能であると認められ、商業化されている方法は、これらのうちゲル紡糸法のみである。ゲル紡糸法が高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維を製造するのにとくに適しているのは、ポリエチレン分子を溶媒に溶解させてきわめて希薄な溶液としたときに、ポリエチレン分子鎖の絡み合いが少なくなるので、そののちの延伸が容易となり、ポリエチレンが伸長された鎖コンホメーションをとって最終的に高強度で高弾性率を有する繊維を形成しやすくなるという理由にもとづく。

【0004】 ゲル紡糸法で製造された繊維の例としては、たとえばスペクトラ(spectra) (商標、アライド(Allied corporation)社製、米国)、ダイニーマ(Dynem a) (商標、DSM社製、オランダ; 東洋紡績(株)製)、テクミロン(Tekmilon) (商標、三井石油化学(株)製)などがあげられ、これらはいずれも繊維強度が30g/デニール以上である。前記市販の製品では、ポリエチレン繊維を製造する際のゲル紡糸法は、通常、不揮発性の溶媒を用いて超高分子量ポリエチレン溶液を調製し、複数のノズルを通してこの溶液を押出してゲル繊維を形成し、このゲル繊維を揮発性溶媒で抽出し、抽出繊維を巻き取り、最後にこの繊維を延伸する工程から構成される。

【0005】 ポリエチレンのゲル溶液を調製するにあたって、もっとも一般的に使用される溶媒は、デカリン、パラフィン油、ドデカン、キシレン、トルエン、トリクロロベンゼンおよびテトラリンである。前記アライド社と三井石油化学(株)は、ポリエチレンの溶媒としてパラフィンを使用し、他方、DSM社と東洋紡績(株)は、溶媒としてデカリンを使用している。しかしながら、これらの溶媒を用いた場合には、ポリエチレンの

溶解性が不充分であるうえ、一般にこれらの溶媒のゲル繊維からの抽出速度は満足するものとはいえない。ゲル繊維は、抽出の前および延伸工程の前に巻き取ることによって、比較的ゆっくりとした紡糸速度でゆっくりと抽出を行なう必要がある。また、かかる従来法では、紡糸／抽出過程と抽出過程とを2つの別々の工程で行なう必要があり、その結果、生産効率が低下する原因となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維を製造するにあたり、ポリエチレンの溶媒への溶解性がさらに高く、抽出工程での抽出をさらに迅速に行なうことができる特定の溶媒を用い、さらに経済的で、生産効率が低い方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、① (A) 沸点が100℃以上のシクロアルカン、シクロアルケンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれた第1溶媒に、重量平均分子量が $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ のポリエチレンを溶解させ、(B) えられたポリエチレン溶液を120℃以上の温度で紡糸口金に通して押出してゲル繊維を形成させ、(C) 形成されたゲル繊維から第1溶媒をメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、シクロヘキサノン、2-メチルペンタノン、n-ヘキサン、ジクロロメタン、ヘプタン、トリクロロトリフルオロエタンおよびジオキサンよりなる群から選ばれた第2溶媒で抽出してポリエチレン繊維を形成させ、(D) 形成されたポリエチレン繊維を延伸倍率が10倍以上となるように延伸することを特徴とする高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維の製造法、ならびに②前記製造法によってえられた繊維強度が15g/デニール以上、モジュラスが350g/デニール以上、破断時の伸びが60%以下、結晶化度が60%以上であるポリエチレン繊維に関する。

【0008】

【作用および実施例】本発明の高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維の製造法は、前記したように、

(A) 沸点が100℃以上のシクロアルカン、シクロアルケンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれた第1溶媒に、重量平均分子量が $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ のポリエチレンを溶解させ、(B) えられたポリエチレン溶液を120℃以上の温度で紡糸口金に通して押出してゲル繊維を形成させ、(C) 形成されたゲル繊維から第1溶媒をメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、シクロヘキサノン、2-メチルペンタノン、n-ヘキサン、ジクロロメタン、ヘプタン、トリクロロトリフルオロエタンおよびジオキサンよりなる群から選ばれた第2溶媒で抽出してポリエチレン繊維

を形成させ、(D) 形成されたポリエチレン繊維を延伸倍率10倍以上となるように延伸することを特徴とする。

【0009】前記ポリエチレンの重量平均分子量(以下、Mwという)は、あまりにも小さいばあいには、所望の強度に達しにくくなり、またあまりにも大きいばあいには、繊維の形成および延伸が困難となるので、 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ 、好ましくは $7 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ である。

【0010】また、前記ポリエチレンは、分子量分布(Mw/数平均分子量(以下、Mnという))があまりにも大きいばあいには、高強度がえられなくなるので、該分子量分布は10未満、なかんづく2~15であることが好ましい。

【0011】前記第1溶媒としては、沸点が100℃以上のシクロアルカン、シクロアルケンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれたものが用いられる。かかる第1溶媒の具体例としては、たとえばカレン、フルオレン、カンフェン、メンテン、ジペンテン、ナフタレン、アセナフテン、メチルシクロペンタジエン、トリシクロデカン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 4-シクロヘキサジエン、フルオレノン、ナフトインダン、テトラメチル-p-ベンゾジキノン、エチルフルオレン、フルオランテン、ナフトノンなどがあげられる。

【0012】まず、ポリエチレンを前記第1溶媒に溶解させるが、該ポリエチレンの濃度は、あまりにも高いばあいには、粘性が大きすぎて高強度がえられにくくなり、またあまりにも低いばあいには、粘性が小さすぎて繊維が形成されがたくなるので、2~20重量%、なかんづく2~15重量%であることが好ましい。

【0013】えられたポリエチレン溶液には、必要により、酸化防止剤を0.5~1.5重量%程度加えてもよい。

【0014】なお、ポリエチレンを完全に溶解させるために、該ポリエチレン溶液を120℃以上、好ましくは130~200℃程度に加熱し、必要により攪拌することが好ましい。

【0015】つぎに、えられたポリエチレン溶液を紡糸口金に通して押出してゲル繊維を形成する。

【0016】なお、抽出、延伸に適したゲル繊維をうるために、紡糸口金のノズル径が0.2~5mm、ノズルの流れ方向の長さがノズル径の2倍以上、なかんづく5倍以上であることが好ましく、またノズルの形状は、円、楕円または十字形とすることが好ましい。

【0017】前記ポリエチレン溶液の紡糸口金を通しての押出しをする際の紡糸温度は、あまりにも低いばあいには、メルト・フラクチャーが生じ、繊維の品質が劣るようになるので、120℃以上とされるが、あまりにも高いばあいには、繊維が劣化するようになるので、好ましくは120~200℃、さらに好ましくは120~180℃である。また、押出し時の圧力は、あまりにも大きいばあいには、ノズルが膨張するので、15kPa以下、なかんづく

く1.5～3 kPaで行なうことが好ましい。

【0018】つぎに押出して形成されたゲル繊維をエアギャップに通過させる。エアギャップの長さは、とくに限定がないが、通常2～45cm程度である。なお、エアギャップを必要に応じて閉鎖し、不活性ガス、たとえばチッ素ガスを充填させてもよい。

【0019】つぎに、形成されたゲル繊維から第1溶媒を抽出し、ゲル構造に有害な変化をきたすことなく、第1溶媒を第2溶媒で置換する。

【0020】本発明に用いられる第2溶媒は、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、シクロヘキサノン、2-メチルペンタノン、n-ヘキサノン、ジクロロメタン、ヘプタン、トリクロロトリフルオロエタンおよびジオキサノンよりなる群から選ばれたものであるが、これらのなかでもシクロヘキサノン、エタノール、n-ヘキサノンおよびジクロロメタン、とくにシクロヘキサノンが好ましい。なお、前記第2溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。混合溶媒として用いるばあい、たとえばシクロヘキサノンと他の前記溶媒との混合溶媒などがあげられる。

【0021】ゲル繊維から第1溶媒を抽出させる方法としては、たとえばゲル繊維を第2溶媒中に浸漬する方法などがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。

【0022】前記第2溶媒の液温は、とくに限定がなく、通常室温～70℃、なかんづく30～50℃であればよい。

【0023】ゲル繊維から第1溶媒を抽出したのちには、第2溶媒（第1溶媒を少し含んでいる）を除去するために、80℃程度に加熱し、溶媒除去率が70%以上、なかんづく80%以上となるまで乾燥させることが好ましい。

【0024】つぎに、えられた繊維を延伸させるが、かかる延伸は、高強度および高弾性率を有するポリエチレン繊維を製造する際に欠かすことのできない工程である。延伸倍率は、十分な繊維強度および弾性率を有する繊維をうるためには10倍以上、好ましくは30倍以上とされるが、かかる延伸倍率があまりにも大きいばあいには、構造上欠陥が生じるようになるので、80倍以下、なかんづく60倍以下とすることが好ましい。延伸は、2段階以上の工程で行なうこともできる。その一例としては、たとえば温度80～120℃で延伸倍率3倍以上、なかんづく4～6倍で行なう第1段階、温度100～130℃で延伸倍率2倍以上、3～5倍で行なう第2段階および温度120～150℃で延伸倍率2倍以上、なかんづく2～3倍で行なう第3段階よりなる工程があげられる。なお、各延伸工程において、延伸温度があまりにも低いばあいには、総延伸倍率が小さくなったり、物性がわるくなり、あまりにも高いばあいには繊維が断裂しやすくなる

ので、各延伸工程における延伸温度は、前記範囲となるように調整することが好ましい。

【0025】かくしてえられるポリエチレン繊維は、繊維強度15g/デニール以上、モジュラス350g/デニール以上、破断時の伸び60%以下、結晶化度60%以上というすぐれた物性を有するものである。

【0026】以下、本発明のポリエチレン繊維の製造法を図面にもとづいて説明する。

【0027】図1は、本発明のポリエチレン繊維の製造法の一実施態様を示す概略説明図である。図1に示されるように、溶解容器13に、超高分子量($M_w 2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$)のポリエチレン10および第1溶媒11を供給する。この溶解容器13には、攪拌装置12が備えられている。攪拌容器13の温度を所定の温度に調整し、ポリエチレン10が第1溶媒11に完全に溶解するようにする。計量ポンプ16によって、ポリエチレン溶液を溶解容器13からパイプ14を経て紡糸口金17に供給する。計量ポンプ16は、紡糸口金17を通してポリエチレン溶液が所定の流量で押出されるような速度で駆動し、所定の温度で押出しを行なう。ポリエチレン溶液は、紡糸口金17の複数の孔（図示せず）を通過してゲル繊維20を形成する。この第1溶媒を含むゲル繊維20は、エアギャップ22を通過して抽出容器18に入り、ここでゲル繊維20中に含まれた第1溶媒11が、第2溶媒19によって抽出される。抽出容器18中の供給ロール21を作動させ、抽出後の繊維をグリッピングロール23、24、25に供給する。このグリッピングロール23、24、25から繊維を所定温度の加熱区域26に供給して溶媒を除去し、引取りロール27および遊びロール28を経て所定温度の第1加熱・延伸領域29へと供給し、所定の延伸倍率で延伸して引取りロール30および遊びロール31によって巻き取る。この繊維を所定温度の第2加熱・延伸区域32へと供給し、ここで所定の延伸倍率で延伸して引取りロール33および遊びロール34によって巻き取る。つぎに、繊維を所定温度の第3加熱・延伸区域35へと供給し、ここで所定の延伸倍率となるように延伸して引取りロール36および遊びロール37によって巻き取る。このように3回にわたって延伸したポリエチレン繊維を、巻き取りスプール38に巻き取る。

【0028】つぎに、本発明を実施例にもとづいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0029】実施例1

溶解容器に、 M_w 約 2×10^6 、分子量分布(M_w/M_n)が5のポリエチレン5.0重量%ジペンテン溶液がえられるようにポリエチレンとペンテンを入れ、攪拌しながら140℃に加熱した。溶液温度が140℃に達したのちも攪拌を続けた。

【0030】重合体溶液を、直径が1.5mmのノズルを1個を有する紡糸口金に供給し、1.5kPaの圧力で押出した。なお、押出時には、紡糸口金の温度を150℃に保

った。押出されたゲル繊維を、長さ5cmのエアギャップを通過させて、急冷し、抽出溶媒であるシクロヘキサノンが入れた抽出容器を通過させることによってゲル状態となるまで抽出した。抽出後の繊維を80℃で加熱乾燥させることによって溶媒を除去し、3段階の延伸区域に720 m/分の速度で供給した。この延伸区域においては、繊維を、第1段階では温度80℃で延伸倍率4倍で、第2段階では温度115℃で延伸倍率3倍で、第3段階では温度135℃で延伸倍率2倍で延伸した。

【0031】延伸したポリエチレン繊維は、繊維度5デニ*10

表 1

*ールを有していた。

【0032】実施例2～8

実施例1において、延伸倍率を表1に示すように変更したほかは、実施例1と同様にしてポリエチレン繊維を製造した。

【0033】つぎにえられたポリエチレン繊維の物性として、破断時の伸び、結晶化度、繊維強度およびモジュラスを調べた。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

実施例 番 号	延 伸 倍 率 (倍)	ポ リ エ チ レ ン 繊 維 の 物 性			
		破断時の伸び (%)	結 晶 化 度 (%)	繊 維 強 度 (g/デニール)	モジュラス (g/デニール)
2	10	60	67	15	370
3	19	25	75	21	620
4	26	14	77	26	870
5	30	11	80	29	1090
6	34	10	82	32	1310
7	38	8	85	34	1480
8	40	5	88	36	1520

【0035】表1に示された結果から、本発明のポリエチレン繊維の製造法でえられたポリエチレン繊維は、繊維強度15g/デニール以上、モジュラス350 g/デニール以破断時の伸び60%以下および結晶化度60%以上を有することがわかる。

【0036】また、表1に示された結果にもとづいて、えられたポリエチレン繊維の繊維強度およびモジュラスをそれぞれ図2および図3に示した。

【0037】図2および3に示された結果から、本発明のポリエチレン繊維は、高強度および高弾性率を有する繊維であることがわかる。

【0038】

【発明の効果】本発明のポリエチレン繊維の製造法によれば、従来のように水冷を行なわなくても溶剤抽出を行なうことができ、しかも第1溶媒が抽出された繊維は、従来必須とされている中間段階における巻き取りを行なわなくても、直接延伸を行なうことができる。したがって、本発明の製造法は、選択した溶媒系の溶解性がすぐれており、抽出率が高いことにより、従来と比べていちじるしくその工程が単純で、かつ効率が高いという効果

が奏される。

【0039】また、本発明の製造法によってえられたポリエチレン繊維は、すぐれた繊維強度および弾性率を有するので、たとえばロープ、ケーブル、魚網、釣り糸、キャンバス、各種複合材料、加圧容器、ホース、スポーツ用品、自動車用機器類、建築材料などに好適に使用しうるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリエチレン繊維の製造法の一実施態様を示す概略説明図である。

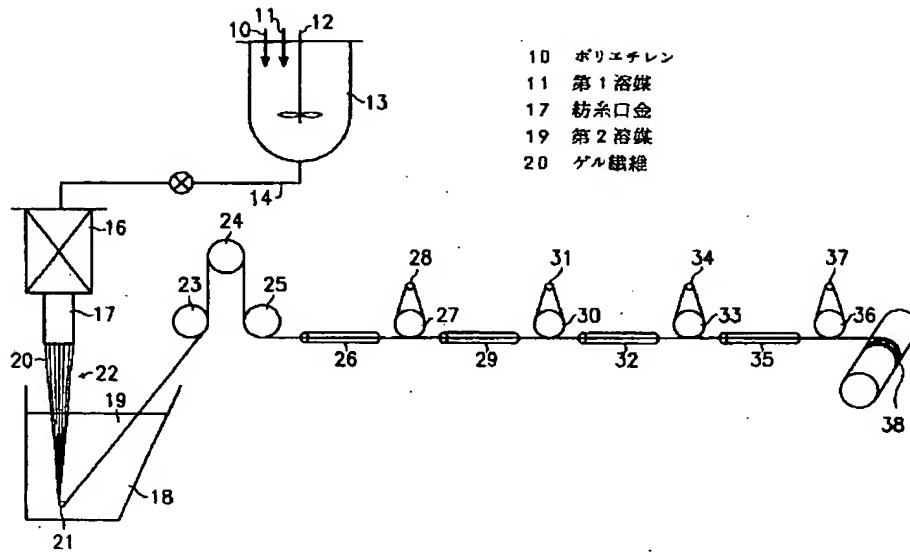
【図2】本発明の実施例でえられたポリエチレン繊維の延伸倍率と繊維強度との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例でえられたポリエチレン繊維の延伸倍率とモジュラスとの関係を示すグラフである。

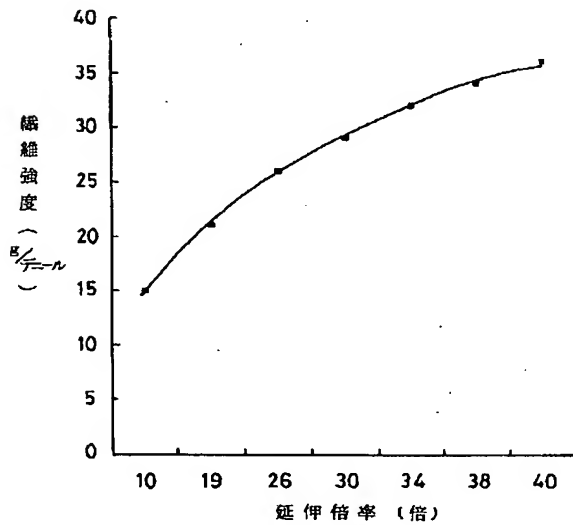
【符号の説明】

- 10 ポリエチレン
- 11 第1溶媒
- 17 紡糸口金
- 19 第2溶媒
- 20 ゲル繊維

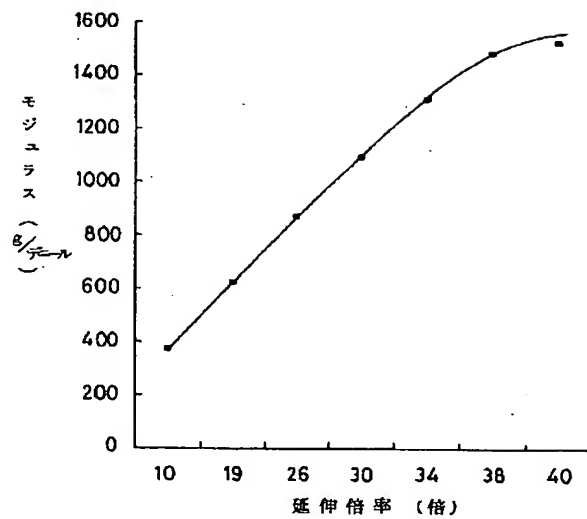
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 鄒 志明
台湾新竹市光復路2段321號

(72)発明者 陳 聯泰
台湾新竹市光復路2段321號